

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03290434 A**(43) Date of publication of application: **20.12.91**

(51) Int. Cl. **C08G 73/22**  
**C08G 69/26**  
**C08G 69/26**  
**C08G 69/32**

(21) Application number: **02093497**(22) Date of filing: **09.04.90**(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **YUSA MASAMI**  
**TAKEDA SHINJI**  
**MIYADERA YASUO**

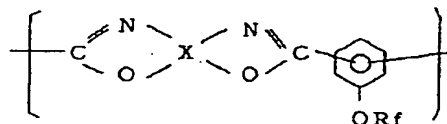
(54) **FLUORINE-CONTAINING POLYBENZOXAZOLE  
 AND FLUORINE-CONTAINING  
 POLYHYDROXYAMIDE AS PRECURSOR  
 THEREOF**

(57) Abstract:

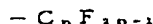
**PURPOSE:** To obtain the subject compounds having low water absorption properties, excellent in water resistance and humidity resistance and suitable for an insulating material, etc., for an enameled wire by reacting an aromatic dicarboxylic acid having fluorocarbon substituents with a bis(aminophenol).

**CONSTITUTION:** (A) An aromatic dicarboxylic acid such as 5-(perfluorononyloxy)isophthalic acid is reacted with (B) a bis(aminophenol) such as 3,4-diamino-1,5-benzenediol, e.g. using an equimolar amount of components (A) and (B) to obtain the objective compound having a structural unit represented by formula I [ $R_f$  is formula II ( $n$  is 6-12);  $X$  is aromatic].

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&amp;Japio



I



II

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-290434

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 G 73/22  
69/26  
69/32

識別記号

NTR  
NSG  
NSN  
NST

庁内整理番号

8830-4J  
9053-4J  
9053-4J  
9053-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)12月20日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全16頁)

⑮ 発明の名称 含フッ素ポリベンゾオキサゾール及びその前駆体である含フッ素ポリヒドロキシアミド

⑯ 特 願 平2-93497

⑰ 出 願 平2(1990)4月9日

⑱ 発 明 者 湯 佐 正 己 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

⑲ 発 明 者 武 田 信 司 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

⑳ 発 明 者 宮 寺 康 夫 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

㉑ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 廣 瀬 章

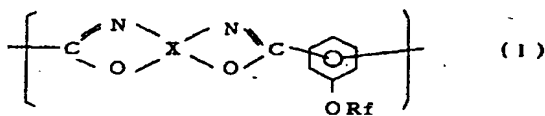
# 明 細 書

## 1. 発明の名称

含フッ素ポリベンゾオキサゾール及びその前駆体である含フッ素ポリヒドロキシアミド

## 2. 特許請求の範囲

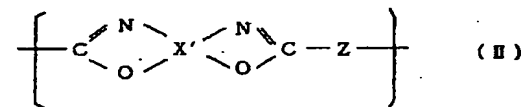
### 1. 一般式(I)



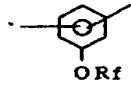
〔ただし、式中、Rfは $-\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$ (ここで、nは6~12の整数である)を示し、ベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよく、Xは芳香環を含む四価の有機基を示し、2組のNとOはそれぞれ五員環を形成するようにX内の芳香環に互いにオルト位に結合している〕で表わされる構成単位を含む含フッ素ポリベンゾオキサゾール。

### 2. 請求項1に記載の一般式(I)で表わされる

## 構成単位及び一般式(II)



(ただし、式中、Zは、請求項1に記載の一般

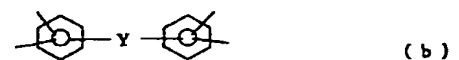
式(I)中の、 以外の二価の有機基で

あり、X'は芳香環を含む四価の有機基を示し、2組のNとOはそれぞれ五員環を形成するようにX内の芳香環に互いにオルト位に結合している〕で表わされる構成単位を含む含フッ素ポリベンゾオキサゾール。

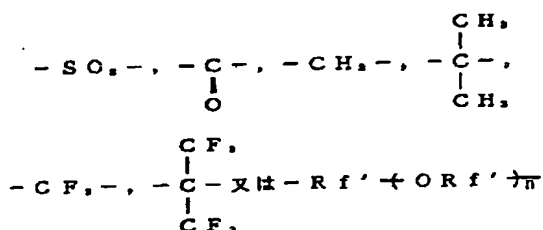
### 3. 請求項1に記載の一般式(I)で表わされ、該式中のXが、一般式(a)



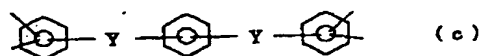
で表わされる基、一般式(b)



〔ただし、式中、Yは結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、



(ここでRf'は2価のフルオロカーボンを示し、nは1~5の整数であり、複数のRf'は同一でも異なつていてもよい)で表わされる基、一般式(c)



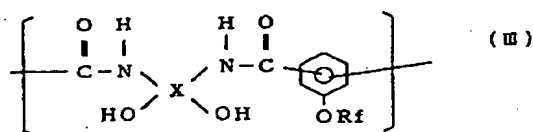
〔ただし、式中、Yは一般式(b)に同じであり、2個のYは同一でも異なつていてもよい)で表わされる基又は一般式(d)



〔ただし、式中、Yは一般式(b)に同じであり、

基又はハロゲンで置換されていてもよいものである構成単位を含む請求項3に記載の含フツ素ポリベンゾオキサゾール。

#### 5. 一般式(III)



〔ただし、式中、Rfは $-C_nF_{n-1}$ (ここで、nは6~12の整数である)を示し、ベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよく、Xは芳香環を含む四価の有機基を示し、NHとOHはX内の芳香環に互いにオルト位に結合している)で表わされる構成単位を含む含フツ素ポリヒドロキシアミド。

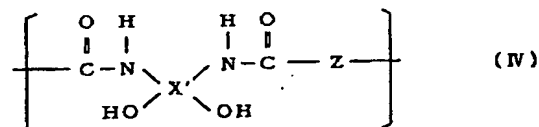
6. 請求項3に記載の一般式(III)で表わされる構成単位及び一般式(IV)

3個のYは同一でも異なつていてもよい)で表わされる基を示し、これらの基中のベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよいものである構成単位を含む請求項1又は請求項2に記載の含フツ素ポリベンゾオキサゾール。

4. 請求項1に記載の一般式(I)で表わされ、該式中のXが請求項3に記載の一般式(a)、一般式(b)、一般式(c)又は一般式(d)で表わされる基を示し、これらの基中のベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよいものである構成単位

及び

請求項2に記載の一般式(II)で表わされ、該式中のX'が請求項3に記載の一般式(a)、一般式(b)、一般式(c)又は一般式(d)で表わされる基を示し、これらの基中のベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ



〔ただし、式中、Zは請求項1に記載の一般式(I)中の  $\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{ORf}$  以外の二価の有機基であ

り、X'は芳香族環を含む四価の有機基を示し、2組のNHとOHはそれぞれX内の芳香環に互いにオルト位に結合している)で表わされる構成単位を含む含フツ素ポリヒドロキシアミド。

7. 請求項5に記載の一般式(III)で表わされ、該式中のXが、請求項3に記載の一般式(a)、一般式(b)、一般式(c)又は一般式(d)で表わされる基を示し、これらの基中のベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよいものである構成単位を含む請求項5に記載の含フツ素

ポリベンゾオキサゾール。

8. 請求項 5 に記載の一般式 (Ⅲ) で表わされ、該式中の X が、請求項 3 に記載の一般式 (a)、一般式 (b)、一般式 (c) 又は一般式 (d) で表わされる基を示し、これらの基中のベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよいものである構成単位

及び

請求項 6 に記載の一般式 (Ⅳ) で表わされ、該式中の X' が請求項 3 に記載の一般式 (a)、一般式 (b)、一般式 (c) 又は一般式 (d) で表わされる基を示し、これらの基中のベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよいものである構成単位

を含む請求項 6 に記載の含フッ素ポリヒドロキシアミド。

### 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

(式中、R は 2 価の芳香族基を示す)

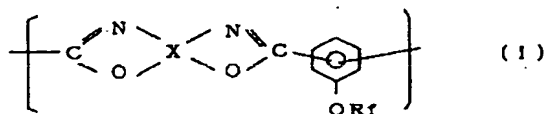
〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、前記したポリベンゾオキサゾールは吸水率が高く、耐水性、耐湿性の点で不十分であつた。

これらの点を改善するためには、より多くのフッ素原子を含むポリマーが有効であると考えられる。

〔課題を解決するための手段〕

本発明における含フッ素ポリベンゾオキサゾールは一般式 (Ⅰ)



〔ただし、式中、Rf は  $-\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$  (ここで、n は 6 ~ 12 の整数である) を示し、ベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよく、X は芳香環を含む四価の有機基を示し、2 組の N と O はそれぞれ五員環を形成するように X 内の芳香環に互いにオルト位に結合している〕で表わされる構成単位

本発明は、新規な含フッ素ポリベンゾオキサゾール及びその前駆体である含フッ素ポリヒドロキシアミドに関する。

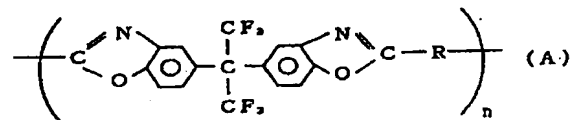
〔従来の技術〕

従来、ポリベンゾオキサゾールは、引張り強度、曲げ強度、衝撃強さなどの機械的強度、熱変形温度や熱分解などの熱的性質などにおいて優れた性質を有することが知られている。又、当該ポリベンゾオキサゾール及びその製造方法は、例えば今井、宇野、田岡、岩倉、マクロモル、ヘミー、

(Makromol. Chem.) 第 83 巻、167 頁 (1965)。

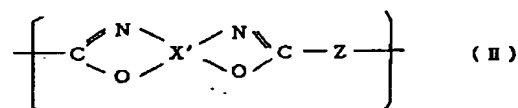
特公昭 42-18271 号公報 (1967) などによつて公知である。

また、特に特開昭 62-207332 号公報 (1987) には下記一般式 (A) で示されるフッ素原子を含むポリベンゾオキサゾールが記載されている。



ルト位に結合している〕で表わされる構成単位を含むものである。

該含フッ素ポリベンゾオキサゾールは、上記一般式 (Ⅰ) で表わされる構成単位とともに、一般式 (Ⅱ)



〔ただし、式中、Z は、上記の一般式 (Ⅰ) 中の、

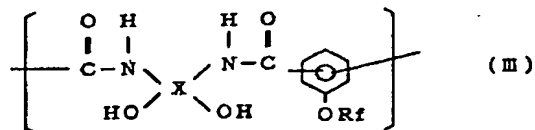


香環を含む四価の有機基を示し、2 組の N と O はそれぞれ五員環を形成するように X 内の芳香環に互いにオルト位に結合している〕で表わされる構成単位を含んでいてもよい。この場合、一般式

(Ⅰ) で表わされる構成単位を 1 ~ 100 モル % (特に 10 ~ 100 モル %) 及び一般式 (Ⅱ) で表わされる構成単位を 99 ~ 0 モル % (特に 90 ~ 0 モル %) 含むようにするのが好ましい。一般式 (Ⅰ) で表わされる構成単位の割合が少なすぎる

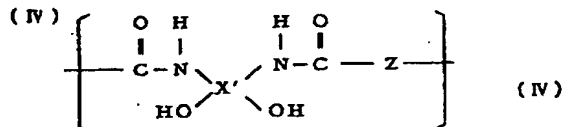
と含フツ素ポリベンゾオキサゾールの耐吸湿性が低下しやすくなる。

前記含フツ素ポリベンゾオキサゾールの前駆体である含フツ素ポリヒドロキシアミドは、一般式(Ⅲ)

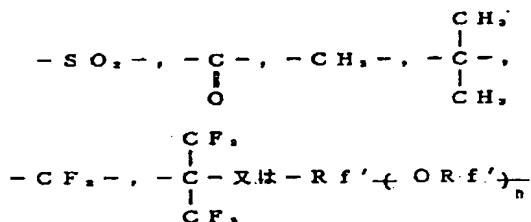


〔ただし、式中、Rf及びXはそれぞれ一般式(Ⅰ)に同じであり、ベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよく、NHと-OHはX内の芳香環に互いにオルト位に結合している〕で表わされる構成単位を含むものである。

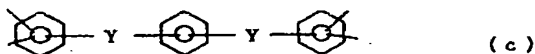
上記含フツ素ポリヒドロキシアミドは、上記一般式(Ⅲ)で表わされる構成単位とともに一般式(Ⅳ)



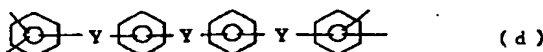
〔ただし、式中、Yは結合、-O-、-S-、



(ここでRf'は2価のフルオロカーボンを示し、nは1~5の整数であり、複数個のRf'は同一でも異なつていてもよい)で表わされる基、一般式(c)



〔ただし、式中、Yは一般式(b)に同じであり、2個のYは同一でも異なつていてもよい〕で表わされる基又は一般式(d)



〔ただし、式中、Zは、前記の一般式(Ⅰ)中の



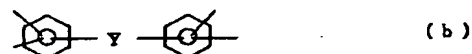
以外の二価の有機基であり、X'は前

記一般式(Ⅱ)に同じであり、2組のNHとOHはそれぞれX内の芳香環に互いにオルト位に結合している〕で表わされる構成単位を含んでいてもよい。この場合、一般式(Ⅲ)で表わされる構成単位を1~100モル%及び一般式(Ⅳ)で表わされる構成単位を99~0モル%含むようにするのが好ましい。

また、一般式(Ⅰ)及び一般式(Ⅲ)中のX並びに一般式(Ⅱ)及び一般式(Ⅳ)中のX'は、それぞれ、一般式(a)



で表わされる基、一般式(b)



〔ただし、式中、Yは一般式(b)に同じであり、3個のYは同一でも異なつていてもよい〕で表わされる基であつて、これらの基中のベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよいものであるのが好ましい。

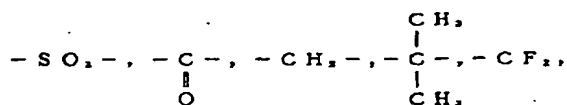
一般式(Ⅱ)及び一般式(Ⅳ)において、Zとしては、芳香環を含むものが好ましく、例えば一般式(a')

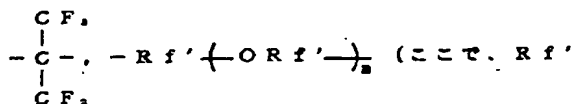


で表わされる基、一般式(b')

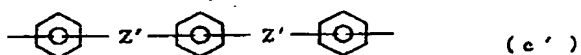


〔ここで、Z'は、結合、-O-、-S-、

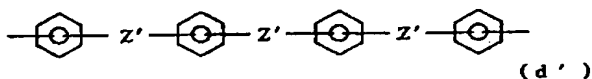




は2価のフルオロカーボンを示し、 $m$ は1～5の整数であり、複数個の $\text{Rf}'$ は同一でも異なつていてもよい)を示す]で表わされる基、一般式(c')



(ここで、 $\text{Z}'$ は前記と同様のものを示し、2個の $\text{Z}'$ は同一でも異なつていてもよい)で表わされる基、一般式(d')

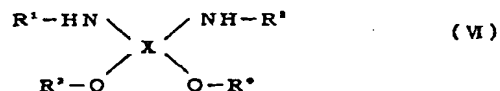


(ここで、 $\text{Z}'$ は前記と同様のものを示し、3個の $\text{Z}'$ は同一でも異なつていてもよい)で表わされる基であつて、これらの基中のベンゼン環は、適宜、低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素、

で表わされる芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体を含む酸成分

及び

一般式(VI)



(ただし、式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ はそれぞれ独立に、水素又はトリアルキルシリル基を示し、 $\text{X}$ は一般式(I)に同じであり、 $\text{---NH---R}^2$ と $\text{---O---R}^3$ 及び $\text{---NH---R}^2$ と $\text{---O---R}^4$ はそれぞれ、 $\text{X}$ 内の芳香族環にオルト位に結合している)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物を含むアミノフェノール成分を反応させることにより製造される。

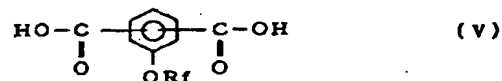
この方法は、一般式(V)で表わされる芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体を酸成分とし、一般式(VI)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物をその反応の相手(アミノフェノール成分)とし、これらを縮合又は縮合・閉

臭素、フッ素等のハロゲンなどで置換されていてもよいものがある。

以上の含フッ素ポリベンゾオキサゾール及び含フッ素ポリヒドロキシアミドは、それぞれ、ジメチルアセトアミド(DMAc)に溶解するものは、該溶媒に0.1g/dlの濃度で溶解し、30℃で測定した還元粘度が0.01dl/g以上、特に0.3dl/g以上のものが好ましい。前記ポリヒドロキシアミドは、DMAcに溶解する。

また、上記含フッ素ポリベンゾオキサゾール及び含フッ素ポリヒドロキシアミドは、それぞれ、熱分解温度が400℃以上のものが好ましい。

本発明におけるポリベンゾオキサゾール及びポリヒドロキシアミドは、一般式(V)



(ただし、式中、 $\text{Rf}$ は一般式(I)に同じであり、ベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよい)

環反応させるものであり、酸成分としては、上記芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体以外に上記アミノフェノール成分と反応性のジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体を併用してもよい。

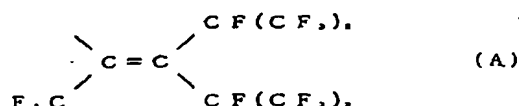
一般式(V)で表わされるジカルボン酸化合物としては、5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸、4-(パーフルオロネニルオキシ)フタル酸、2-(パーフルオロネニルオキシ)テレフタル酸、4-メチル-5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸、2,4,6-トリフルオロ-5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸、4-クロロ-5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸、4-ブロモ-5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸、4-メチル-5-(パーフルオロネニルオキシ)フタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロネニル)フタル酸、3,4,6-トリフルオロ-5-(パーフル

オロノネニルオキシ) フタル酸、4-クロロ-5-  
 - (パーフルオロノネニルオキシ) フタル酸、4-  
 - ブロモ-5- (パーフルオロノネニルオキシ)  
 フタル酸、2-メチル-5- (パーフルオロノネ  
 ニルオキシ) テレフタル酸、4-メトキシ-5-  
 - (パーフルオロノネニルオキシ) テレフタル酸、  
 2, 3, 6-トリフルオロ-5- (パーフルオロ  
 ノネニルオキシ) テレフタル酸、2-クロロ-5-  
 - (パーフルオロノネニルオキシ) テレフタル酸、  
 2-ブロモ-5- (パーフルオロノネニルオキシ)  
 テレフタル酸、5- (パーフルオロヘキセニルオ  
 キシ) イソフタル酸、4- (パーフルオロヘキセ  
 ニルオキシ) フタル酸、2- (パーフルオロヘキ  
 セニルオキシ) テレフタル酸、4-メチル-5-  
 - (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸、  
 4-メトキシ-5- (パーフルオロヘキセニルオ  
 キシ) イソフタル酸、2, 4, 6-トリフルオロ  
 -5- (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフ  
 タル酸、4-クロロ-5- (パーフルオロヘキセ  
 ニルオキシ) イソフタル酸、4-ブロモ-5-

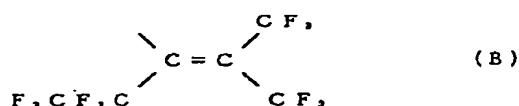
(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸、  
 4-メチル-5- (パーフルオロヘキセニルオキ  
 シ) フタル酸、4-メトキシ-5- (パーフルオ  
 ロヘキセニルオキシ) フタル酸、3, 4, 6-ト  
 リフルオロ-5- (パーフルオロヘキセニルオキ  
 シ) フタル酸、4-クロロ-5- (パーフルオロ  
 ヘキセニルオキシ) フタル酸、4-ブロモ-5-  
 - (パーフルオロヘキセニルオキシ) フタル酸、2-  
 -メチル-5- (パーフルオロヘキセニルオキシ)  
 テレフタル酸、4-メトキシ-5- (パーフルオ  
 ロヘキセニルオキシ) テレフタル酸、2, 3, 6-  
 -トリフルオロ-5- (パーフルオロヘキセニル  
 オキシ) テレフタル酸、2-クロロ-5- (パー  
 フルオロヘキセニルオキシ) テレフタル酸、2-  
 -ブロモ-5- (パーフルオロヘキセニルオキシ)  
 テレフタル酸等がある。

パーフルオロノネニル基としては、例えば、式  
 (A)

以下余白



の基があり、パーフルオロヘキセニル基としては、  
 例えば、式(B)



の基がある。

一般式(V)で表わされる芳香族ジカルボン酸  
 のうちパーフルオロアルケニルオキシイソフタル  
 酸は、例えば、特開昭60-51146号公報に記載さ  
 れているp-パーフルオロアルケニルオキシ安息  
 香酸の製造法に準拠して調製することができる。  
 例えば、5-ヒドロキシイソフタル酸とヘキサフ  
 ルオロプロベン二量体もしくは三量体を過剰のア  
 ミンの存在下で反応させることによつて製造する  
 ことができ、他のものもこれと同様に対応するジ  
 カルボン酸とパーフルオロアルケンを使用して製  
 造することができる。

また、前記した一般式(V)で表わされるジカ  
 ルボン酸は、例えば、特開昭50-121243号公報に  
 記載の方法に準じて、ヒドロキシジカルボキシ  
 ベンゼンのジフェニルエステル、ジベンジルエス  
 テル等のエステルとフルオロプロベン3量体、テ  
 トラフルオロエチレン5量体等のフルオロアルケ  
 ンのオリゴマーをプロトン受容体の存在下、非プ  
 ロトン性有機溶媒中、室温附近又はそれ以下で塩  
 基触媒の存在下に反応させた後、反応生成物を単  
 離し、該反応生成物を水酸化ナトリウム、水酸化  
 カリウム等の塩基性化合物の存在下、加水分解し、  
 さらに適宜塩酸等の酸で処理することにより製造  
 することができる。上記反応生成物及び最終生成  
 物は、適宜、洗浄、再結晶等の手段で精製される。

上記一般式(V)で表わされる芳香族ジカルボ  
 ン酸のアミド形成性誘導体とは、前記一般式(VI)  
 で表わされるビス(アミノフェノール)と反応し  
 てアミド結合を形成し得る誘導体であり、上記芳  
 香族ジカルボン酸のジクロライド、ジプロマイド  
 等の酸ハロゲン化物、該酸のジメチルエステル、

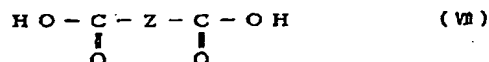


ジエチルエステル等のジアルキルエステル等がある。

上記ジクロライドは、例えば、一般式(V)で表わされる芳香族ジカルボン酸に塩化チオニルを反応させることによって高収率で得ることができる。

上記ジメチルエステル、ジエチルエステル等の  
ジアルキルエステルは、酸の存在下、それぞれメ  
タノール、エタノール等のアルコールを一般式  
(V) で表わされる芳香族ジカルボン酸に反応さ  
せることにより、得ることができる。

前記した一般式 (V) で表わされる芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体と併用してもよいジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体としては、一般式 (VII)



【ただし、式中、Zは一般式(II)に同じである）  
で表わされるジカルボン酸又はそのアミド形成性  
誘導体があり、一般式(VII)中のZが、芳香環を

3'-ジカルボキシシルジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジカルボキシシルジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジカルボキシシルジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジカルボキシシルジフェニルスルホン、3, 4'-ジカルボキシシルジフェニルスルホン、4, 4'-ジカルボキシシルジフェニルスルホン、3, 3'-ジカルボキシシルジフェニルスルフィド、3, 4'-ジカルボキシシルジフェニルスルフィド、4, 4'-ジカルボキシシルジフェニルスルフィド、3, 3'-ジカルボキシシルジフェニルケトン、3, 4'-ジカルボキシシルジフェニルケトン、4, 4'-ジカルボキシジラフェニルケトン、2, 2-ビス(3-カルボキシシルフェニル)プロパン、2, 2-(3, 4'-ジカルボキシシルジフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシシルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシシルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-(3, 4'-ジカルボキシシルジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシシルフェニル)ヘキ

含む2価の有機基であるジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体が、得られる重合体の耐熱性の点で好ましい。

芳香環を含む2価の有機基としては、前記した一般式(a'), 一般式(b'), 一般式(c')又は一般式(d')で表わされる基などがあり、これらの基は、適宜、低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素、臭素、フッ素等のハロゲンなどで置換されていてもよい。

一般式 (Ⅴ) で表されるジカルボン酸の例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、3, 3'-ジカルボキシシルジフエニルエーテル、3, 4'-ジカルボキシシルジフエニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシシルジフエニルエーテル、3, 3'-ジカルボキシシルジフエニルメタン、3, 4'-ジカルボキシシルジフエニルメタン、4, 4'-ジカルボキシシルジフエニルメタン、3,

サフルオロプロパン、1, 3-ビス (3-カルボキシシルフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-カルボキシシルフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-カルボキシシルフェノキシ) ベンゼン、3, 3'- (1, 4-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)) ビス安息香酸、3, 4'- (1, 4-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)) ビス安息香酸、4, 4'- (1, 4-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)) ビス安息香酸、2, 2-ビス (4- (3-カルボキシシルフェノキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- (4-カルボキシシルフェノキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- (3-カルボキシシルフェノキシ) フェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4- (4-カルボキシシルフェノキシ) フェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (4- (3-カルボキシシルフェノキシ) フェニル) スルフィド、ビス (4- (4-カルボキシシルフェノキシ) フェニル) スルフィド、ビス (4- (3-カルボキシシルフェノキシ) フェニル) スルホン、ビス

(4-(4-カルボキシルフェノキシ)フェニル)スルホン等の芳香族ジカルボン酸がある。

前記一般式(VI)で表わされるジカルボン酸のアミド形成性誘導体としては、該ジカルボン酸のジクロライド、ジプロマイド等の酸ハロゲン化物、該ジカルボン酸のジメチルエステル、ジエチルエステル等のジアルキルエステル等がある。

本発明における酸成分としては、一般式(V)で表わされる芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体を酸成分中、1~100モル%、特に10~100モル%使用するのが好ましい。このような酸成分が少なすぎると得られる含フッ素ポリベンゾオキサゾールの耐吸湿性が低下しやすくなる。

一般式(VI)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物のうち $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ がトリアルキルシリル基で表わされるトリアルキルシリル化ジアミンは、マクロモレキュールズ

(Macromolecules) 第21巻2305頁(1988年)以下に示される様な3,3'-ビス(トリメチルシロキシ)-4,4'-ビス(トリメチルシリル

いものがある。

一般式(VI)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物としては

3,4-ジアミノ-1,5-ベンゼンジオール  
3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノ  
3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノ  
ビフェニル、

3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシ  
ビフェニル、

2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ  
フェニル)ケトン、

2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ  
フェニル)スルフィド、

2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ  
フェニル)エーテル、

2,2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノ  
フェニル)スルホン、

2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ  
フェニル)プロパン、

2,2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノ  
フェニル)プロパン、

アミノ)ビフェニルの製造法に準拠して調整することができる。例えば、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニルのテトラヒドロフラン溶液中でトリエチルアミンの存在下、トリアルキルシリルクロライドを反応させて、3,3'-ビス(トリアルキルシロキシ)-4,4'-ビス(トリアルキルシリルアミノ)ビフェニルを得ることができる。

一般式(VI)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物としては、より高分子量のベンゾオキサゾール系重合体を得るためには、少なくとも $R^1$ 及び $R^2$ がトリアルキルシリル基であるものが好ましい。トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基等がある。

一般式(VI)中のXとしては、例えば前記した一般式(a)、一般式(b)、一般式(c)又は一般式(d)で表わされる基であってこれらの基中のベンゼン環が適宜、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲンなどで置換されていてもよ

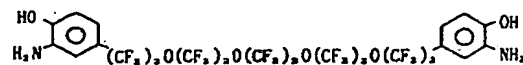
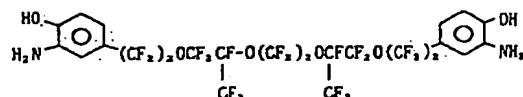
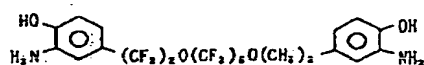
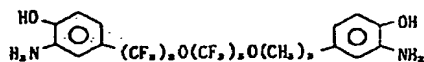
いものがある。

2,2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノ  
フェニル)メタン、

2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ  
フェニル)ヘキサフルオロプロパン、

2,2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノ  
フェニル)ヘキサフルオロプロパン、

2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ  
フェニル)ジフルオロメタン、



等及びこれらのトリアルキルシリル化物がある。

前記酸成分とアミノフェノール成分を適当な温度で反応させることにより含フツ素ポリベンゾオキサゾール及び含フツ素ポリヒドロキシアミド

(ヒドロキシル基が前記したようにトリアルキルシリル化されているものを含む。以下同じ)を製造することができる。この反応に際し、適当な条件を選定することにより、閉環の度合を適宜調整することができる。例えば、前記酸成分と前記アミノフェノール成分を溶解させて(好ましくは200℃以上の温度で)、無溶媒で反応させる方法、前記酸成分と前記アミノフェノール成分を有機溶媒中又はポリリン酸中、150℃以上で反応させる方法によりほとんど又は完全に閉環したポリベンゾオキサゾールを製造することができ、前記酸成分(時にジハライド)と前記アミノフェノール成分を有機溶媒中、80℃以下、特に50℃以下で反応させることにより、ポリベンゾオキサゾールの前駆体であつてほとんど又は全く閉環していないポリヒドロキシアミドを製造することができる。

どの有機極性溶媒があり、互いに相溶すれば2種類以上を混合して用いても良い。また、これらの有機極性溶媒とともに、トルエン、キシレン、セロソルブアセテート、メチルセロソルブなどの汎用溶媒をポリベンゾオキサゾール又はその前駆体の溶解性を低下させない範囲で併用することができる。

上記した反応のいずれにおいても、酸成分としてジハライドを使用する場合、反応を適宜ハロゲン化水素トラップ剤の存在下に行なうことができる。ハロゲン化水素トラップ剤としては、ピリジン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン等の三級アミンがある。

前記酸成分とビス(アミノフェノール)成分の反応は等モル又はほぼ等モルで行なうのが好ましく、各成分の添加順序は任意である。

以上の反応において、一般式(VI)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物の基-NH-R<sup>1</sup>又は基-NH-R<sup>2</sup>は、基-O-R<sup>3</sup>又は基-O-R<sup>4</sup>に優先して反応する。

また、ポリベンゾオキサゾール前駆体[上記ポリヒドロキシアミド又は閉環が部分的に進行したポリヒドロキシアミド]は、さらに100℃以上、特に150℃以上で必要に応じ無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド等の閉環剤、さらに必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒を添加して、化学閉環させ(閉環剤及び閉環触媒は、それぞれ酸成分1モルに対して1~8モルの範囲内で使用するのが好ましい)、閉環がほとんど又は完全に完結したポリベンゾオキサゾールを製造することができる。これらの反応は、有機溶剤の存在下で行うことが好ましい。

上記において使用できる有機溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、フェノール、m-クレゾール、クロルベンゼンな

また、一般式(VI)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物として、式中のR<sup>1</sup>又はR<sup>2</sup>がトリアルキルシリル基であるものを用い、含フツ素ポリベンゾオキサゾールの前駆体を前記した方法で生成させた場合、得られる重合体は一般式(III)又は一般式(IV)中、OH基の少なくとも一方がトリアルキルシロキシ基である構成単位を含むが、この重合体は、反応液をそのまま又は単離してメタノール又は水に添加することにより、トリアルキルシロキシ基をOH基に転換することができる。

本発明における含フツ素ポリベンゾオキサゾール又はその前駆体である含フツ素ポリヒドロキシアミドは、有機溶剤に溶解させたワニス状、又は粉末状で使用する事ができる。特に、含フツ素ポリヒドロキシアミドは有機溶媒に可溶であり、ワニス状で使用する事ができるが、ポリベンゾオキサゾールは有機溶媒に可溶のものと、難溶のものがあり、後者は粉末状で利用されるのが好ましい。上記ワニスはガラス、シリコンウエハ、エ

ナメル紙などの表面にスピンコート、スプレー、はけ塗り、含浸等通常用いられる方法で塗布した後、加熱することにより、ポリベンゾオキサゾール皮膜にできる。この場合、ポリベンゾオキサゾール前駆体を用いたときは、加熱処理の間隔短くさせる。

本発明における含フツ素ポリベンゾオキサゾール又はその前駆体は、特に、エナメル線用絶縁材料、絶縁フィルム、成形材料などとして有用である。

#### 〔実施例〕

以下本発明を実施例により説明するが本発明はこの実施例により、特に限定されるものではない。

#### 実施例 1

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノピフエニル 2.16 g (0.01 mol), ピリジン 1.74 g (0.022 mol), ジメチルアセトアミド 12.3 g を入れ氷水浴で冷却した。3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノピ

フルで洗浄後、乾燥を行いポリヒドロキシアミドを得た。

#### 実施例 3

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノピフエニル 2.16 g (0.01 mol), ピリジン 1.74 g (0.022 mol), ジメチルアセトアミド 9.65 g を入れ氷水浴で冷却した。3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノピフエニルが溶解したら、5-パーフルオロノネニルオキシイソフタル酸ジクロライド 3.25 g (0.005 mol) とイソフタル酸ジクロライド 1.02 g (0.005 mol) を少量ずつ添加する。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行い、ポリヒドロキシアミドを得た。

#### 実施例 4

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒド

ロキシフエニル)ヘキサフルオロプロパン 3.66 g (0.01 mol), ピリジン 1.74 g (0.022 mol), ジメチルアセトアミド 15.2 g を入れ氷水浴で冷却した。2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ)ヘキサフルオロプロパンが溶解したら、5-パーフルオロノネニルオキシイソフタル酸ジクロライド 6.49 g (0.01 mol) を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎ、ポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行い、ポリヒドロキシアミドを得た。

#### 実施例 2

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフエニル)ヘキサフルオロプロパン 3.66 g (0.01 mol), ピリジン 1.74 g (0.022 mol), ジメチルアセトアミド 15.2 g を入れ氷水浴で冷却した。2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ)ヘキサフルオロプロパンが溶解したら、5-パーフルオロノネニルオキシイソフタル酸ジクロライド 6.49 g (0.01 mol) を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎ、ポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行い、ポリヒドロキシアミドを得た。

ロキシフエニル)ヘキサフルオロプロパン 3.66 g (0.01 mol), ピリジン 1.74 g (0.022 mol), ジメチルアセトアミド 9.2 g を入れ氷水浴中で冷却した。2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフエニル)ヘキサフルオロプロパンが溶解したら、5-パーフルオロノネニルオキシイソフタル酸ジクロライド 0.65 g (0.001 mol), イソフタル酸ジクロライド 1.83 g (0.009 mol) を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎ、ポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行い、ポリヒドロキシアミドを得た。

#### 実施例 5

かくはん装置、窒素導入管、球入り冷却管を備えた反応容器に、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノピフエニル 2.16 g (0.01 mol), ポリリン酸 100 g を入れ 200℃ に加熱する。5-パーフルオロノネニルオキシイソフタル酸 6.12 g (0.01 mol) を加え、200℃ で4

時間反応させる。反応液を水中に注ぎポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、水、炭酸水素ナトリウムの希薄水溶液、水、メタノールで洗浄後乾燥し、ポリベンゾオキサゾールを得た。

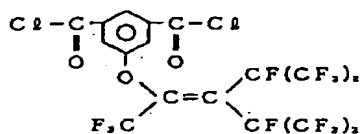
#### 実施例6

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、3, 3'-ビス(トリメチルシリルアミノ)-4, 4'-ビス(トリメチルシリルアミノ)-ビフェニル5.05g (0.01mol), ジメチルアセトアミド17.3g を入れ氷水浴で冷却した。5-パーフルオロノネニルオキシイソフタル酸ジクロライド6.49g (0.01mol) を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎ、ポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行いポリヒドロキシアミドを得た。

#### 実施例7

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、2, 2-ビス(4-(トリメチルシリルアミノ)-4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン6.55g (0.01mol) を用いて実施例7と同様にポリヒドロキシアミドを得た。

以上で使用した5-パーフルオロノネニルオキシイソフタル酸は、構造式が、



の化合物である。

実施例1~7, 比較例1~2で得られたポリマーをジメチルアセトアミドの約20%溶液とし、その溶液をガラス板上にコートし、150℃、200℃及び250℃でそれぞれ順次30分加熱し、ポリベンゾオキサゾールフィルムを得た。

実施例1~4, 6, 7, 比較例1, 2で得られたポリヒドロキシアミドは、加熱により脱水閉環がおこり、ポリベンゾオキサゾールが生成する。

各例において、ポリベンゾオキサゾール及びボ

キシ)-3(トリメチルシリルアミノ)ヘキサフルオロプロパン6.55g (0.01mol), ジメチルアセトアミド19.5g を入れ氷水浴中で冷却した。5-パーフルオロノネニルオキシイソフタル酸ジクロライド6.49g (0.01mol) を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎ、ポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥しポリヒドロキシアミドを得た。

#### 比較例1

実施例1で示した5-パーフルオロノネニルオキシイソフタル酸ジクロライド6.49g の代わりに、イソフタル酸ジクロライド2.03g (0.01mol) を用いて実施例1と同様にポリヒドロキシアミドを得た。

#### 比較例2

実施例7の5-パーフルオロノネニルオキシイソフタル酸ジクロライド6.49g の代わりに、イソフタル酸ジクロライド2.03g (0.01

リヒドロキシアミドの特性を表1に示す。

なお、表1中、PFIPは5-パーフルオロノネニルオキシイソフタル酸ジクロライド、IPは、イソフタル酸ジクロライド、HABは3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、Bis-AP-AFは2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、TMSHABは3, 3'-ビス(トリメチルシリルアミノ)-4, 4'-ビス(トリメチルシリルアミノ)ビフェニルを示す。

以下余白

| 実施例 | 原料   | ポリヒドロキシアミド | ポリベンゾオキサゾールの特性 | 重合体のIR吸収スペクトル<br>吸収位置 (cm <sup>-1</sup> ) | 熱分解温度<br>(°C) | 熱分解率<br>(%) |
|-----|------|------------|----------------|---|---------------|-------------|
|     |      |            |                |   |               |             |
| 1   | PFIP | IP         | 0              | HAB                                       | 455           | 0.02        |
| 2   | PFIP | IP         | 0              | Bis-AP                                    | 453           | 0.04        |
| 3   | PFIP | IP         | 50             | AP  | 457           | 0.4         |
| 4   | PFIP | IP         | 90             | Bis-AP                                    | 472           | 0.6         |
| 5   | PFIP | IP         | 100            | AP  | 469           | 0.2         |
| 6   | PFIP | IP         | 100            | TMS                                       | 462           | 0.4         |
| 7   | PFIP | IP         | 100            | Bis-APAF                                  | 455           | 0.2         |
| 8   | PFIP | IP         | 100            | HAB                                       | 502           | 1.6         |
| 9   | PFIP | IP         | 100            | TMS                                       | 487           | 1.2         |

## 物性測定方法

IR吸収スペクトル KBr錠剤法により測定した。

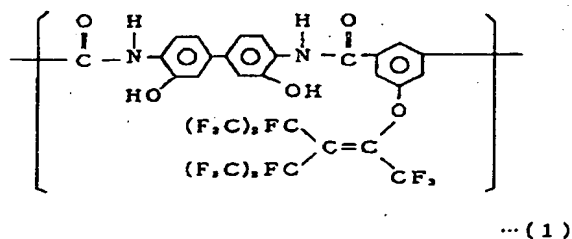
熱分解温度 熱天秤を用いて昇温速度10℃/minの条件で加熱重量減少を測定し、重量減少開始温度を読みとつた。

還元粘度 DMAc溶液中0.1g/dlの濃度で温度30℃で測定した。

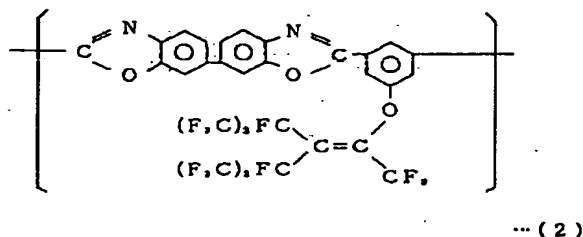
吸水率 ポリベンゾオキサゾールのフィルムは室温で水中に24時間浸漬し前後の重量変化より算出した。

実施例1及び6で得られた含フッ素ポリヒドロキシアミドは、式(1)

以下余白



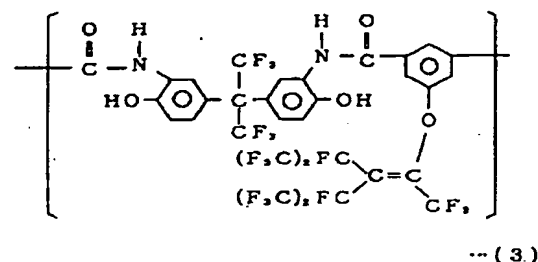
の繰り返し単位を有する重合体であり、上記含フッ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フッ素ポリベンゾオキサゾール及び実施例5で得られた含フッ素ポリベンゾオキサゾールは、式(2)



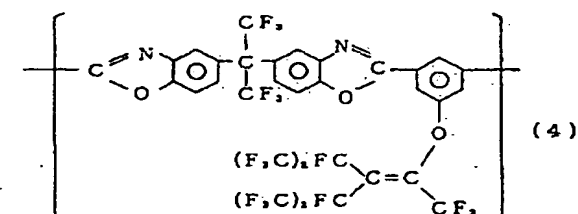
の繰り返し単位を有する重合体である。

実施例2及び7で得られた含フッ素ポリヒドロ

キシアミドは、式(3)

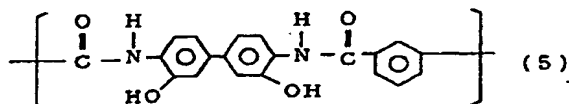


の繰り返し単位を有する重合体であり、この重合体から得られた含フッ素ポリベンゾオキサゾールは、式(4)

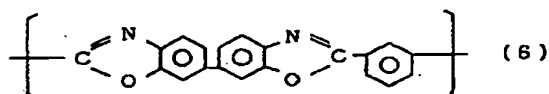


の繰り返し単位を有する重合体である。

実施例 3 で得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドは、上記式 (1) の繰り返し単位 50 モル%と式 (5)

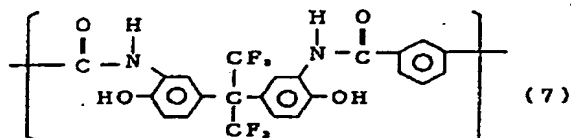


の繰り返し単位 50 モル%を有する重合体であり、これから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールは、上記式 (2) の繰り返し単位 50 モル%と式 (6)

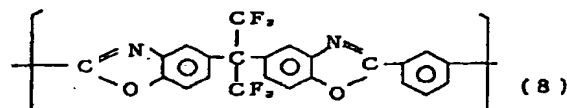


の繰り返し単位 50 モル%を有する重合体である。

実施例 4 で得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドは上記式 (3) の繰り返し単位 10 モル%と式 (7)



の繰り返し単位 90 モル%を有する重合体であり、該重合体から得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールは、上記式 (4) の繰り返し単位 10 モル%と式 (8)



の繰り返し単位 90 モル%を有する重合体である。

第 1 図は実施例 1 に得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドの IR 吸収スペクトル、第 2 図に該含フツ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールの IR 吸収スペクトル、第 3 図に実施例 2 で得られた含フツ素ポリヒ

ドロキシアミドの IR 吸収スペクトル、第 4 図に該含フツ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールの IR 吸収スペクトル、第 5 図に実施例 3 で得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドの IR 吸収スペクトル、第 6 図に該フツ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールの IR 吸収スペクトル、第 7 図に実施例 4 で得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドの IR 吸収スペクトル、第 8 図に該フツ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールの IR 吸収スペクトル、第 9 図に実施例 5 で得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールの IR 吸収スペクトル、第 10 図に実施例 6 で得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドの IR 吸収スペクトル、第 11 図に該フツ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールの IR 吸収スペクトルを示す。  
〔発明の効果〕

請求項 1 乃至 4 における含フツ素ポリベンゾオキサゾール及び請求項 5 乃至 8 における含フツ素

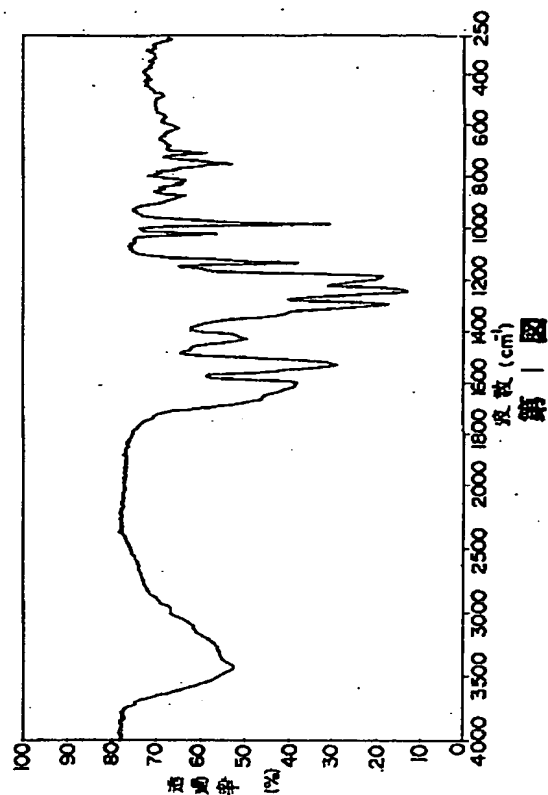
ポリヒドロキシアミドは新規であり、該含フツ素ポリベンゾオキサゾール及びその前駆体である含フツ素ポリヒドロキシアミドから得られる含フツ素ポリベンゾオキサゾールは、吸水率が低く、耐水性、耐湿性に優れる。

#### 4. 図面の簡単な説明

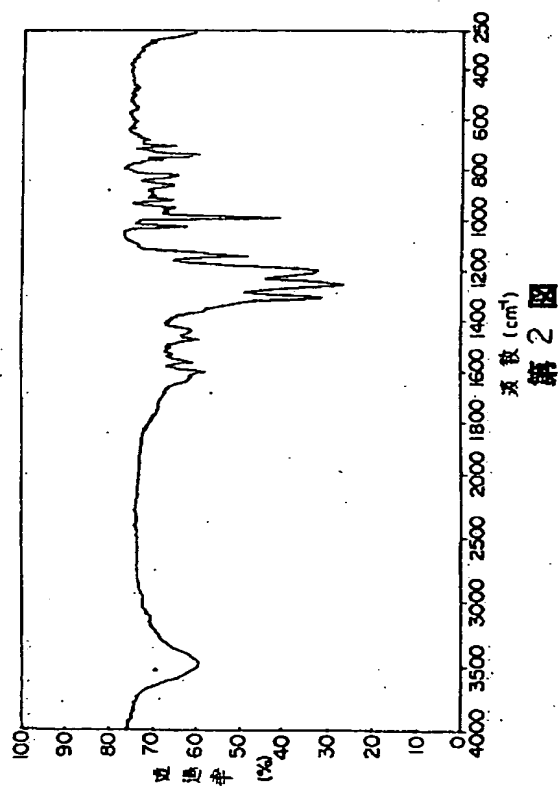
第 1 図は実施例 1 で得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドの IR 吸収スペクトル、第 2 図は該含フツ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールの IR 吸収スペクトル、第 3 図は実施例 2 で得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドの IR 吸収スペクトル、第 4 図は該含フツ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールの IR 吸収スペクトル、第 5 図は実施例 3 で得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドの IR 吸収スペクトル、第 6 図は該フツ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールの IR 吸収スペクトル、第 7 図は実施例 4 で得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドの IR 吸収スペクトル、第 8 図

は該フッ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フッ素ポリベンゾオキサゾールのIR吸収スペクトル、第9図は実施例5で得られた含フッ素ポリベンゾオキサゾールのIR吸収スペクトル、第10図は実施例6で得られた含フッ素ポリヒドロキシアミドのIR吸収スペクトル、第11図は該フッ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フッ素ポリベンゾオキサゾールのIR吸収スペクトルである。

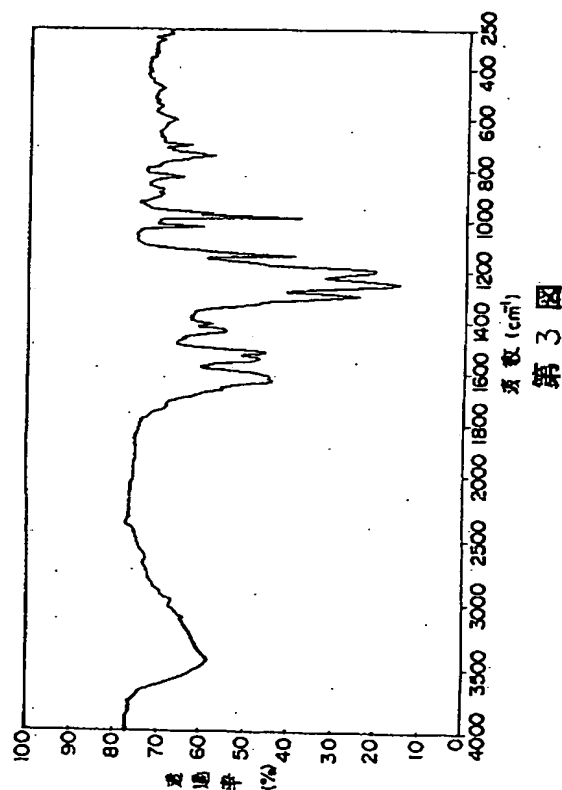
代理人 弁理士 廣瀬



第1図



第2図



第3図



